



化学発光硫黄検出器を用いた 絶縁油中ジベンジルジスルフィドの 定量分析



＜要旨＞ 化学発光硫黄検出器(SCD)を使って絶縁油に含まれる腐食性成分であるジベンジルジスルフィド(DBDS)の定量を行いました。GCの選択型検出器のひとつである化学発光硫黄検出器(SCD)は硫黄化合物に対して最も高い感度と選択性を持ち、広範囲な濃度の硫黄分を検出することができました。

Key Words: ジベンジルジスルフィド(DBDS)、絶縁油、化学発光硫黄検出器(SCD)

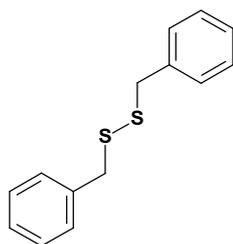
* * * * *

1. はじめに

絶縁油中に腐食性のある硫黄化合物が含まれていると変圧器の不具合が起きやすいことから、その主要な原因物質の一つであるジベンジルジスルフィド(DBDS)の検出および定量に関する IEC 規格が発行されました [(1)IEC62697-2012]。これにより、従来から行われていた硫化銅生成による銅版の変色の度合いを用いた判定手法と比べ、より客観的な診断が可能となりました。

ガスクロマトグラフィー(GC)はその優れた分離能力により、多数の化合物が混合している燃料や油脂類の分析に対して有用な分析手法です。GC の検出器には多くの種類があり、目的成分に必要な感度や選択性に応じて使い分けることができます。本分析で使用する検出器として IEC 規格では電子捕獲型検出器(ECD)、原子発光検出器(AED)、化学発光硫黄検出器(SCD)、炎光光度検出器(FPD)、質量分析計(MS)およびタンデム型質量分析計(MS/MS)が記載されていますが、SCD はラウンドロビンテストに含まれていなかったことから分析条件や分析例の掲載がありません。

そこで本実験では硫黄化合物に対して高い選択性を持つ化学発光硫黄検出器(SCD)を用いて DBDS の検出と定量を行い、本分析での適性を検証しました。



ジベンジルジスルフィド

2. 分析方法

標準サンプルとしてトルエン溶媒で DBDS の標準溶液を調製し、検量線用サンプルとしました。検量線用サンプルを分析して DBDS 濃度と SCD のレスポンスの直線性を確認し、その後絶縁油の実サンプルを同条件で分析して定量を行いました。絶縁油サンプルの希釈は行わず、直接 GC に注入して分析を行いました。

表 1 GC/SCD システム 分析条件

Column	HP-5 (30m, 0.32mm i.d., 0.25µm P/N 19091J-413)
Oven	90°C(0min)-10°C/min-275°C(20min)
Inlet	Split/Splitless 250°C
Inlet Liner	Ultra Inert Universal, ウール入り (P/N:5190-2295)
Column flow	2.5mL/min constant flow mode (He)
Split ratio	50:1
Injection volume	1µL
SCD Burner Temperature	800°C

3. 結果

トルエンを溶媒として調製した DBDS 標準溶液の分析結果を図 1 に示します。0.5mg/kg から 1000mg/kg まで広範囲にわたって良好な直線性が得られ(図 2)、濃度 0.5mg/kg(0.5ppm 相当)まで検出できることを確認しました(図 3)。



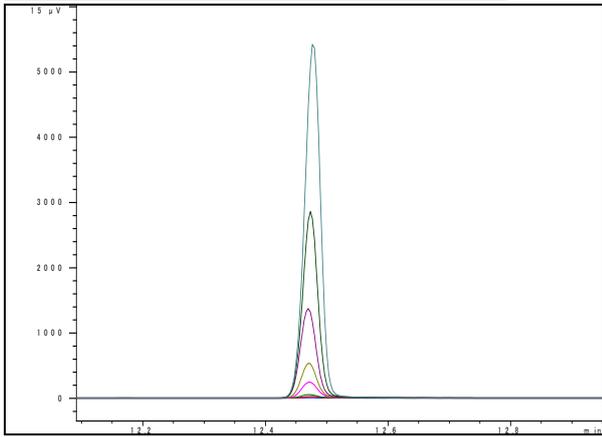


図1 DBDS 標準溶液の GC/SCD クロマトグラム (0.5–1000 mg/kg)

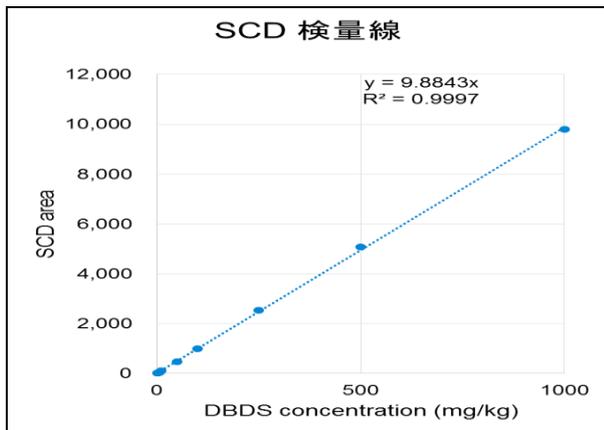


図2 DBDS 標準溶液の検量線 (0.5–1000 mg/kg)

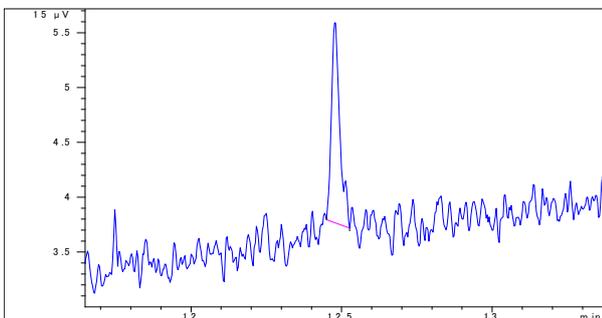


図3 DBDS 標準溶液 0.5mg/kg の GC/SCD クロマトグラム

絶縁油の実サンプルを分析した結果、DBDS 濃度は最も低いサンプルで 44mg/kg、最も高いサンプルで 217mg/kg となり、今回作成した検量線で十分に定量できる濃度範囲であることが確認できました。

標準溶液 100mg/kg と絶縁油サンプル 2 種類での再現性はすべて 2%未満でした(表 2)。

表 2 面積再現性 (n=6)

	再現性 (RSD%)
標準溶液 100mg/kg	1.92
絶縁油 C	1.20
絶縁油 E	0.86

また、実サンプルでは DBDS 以外にもピークが多く検出され、絶縁油中に含まれるその他の硫黄化合物であることがわかりました。SCD は硫黄の量に比例したレスポンスが得られることから、各絶縁油に含まれる総硫黄量も求めました。SCD による絶縁油サンプルのガスクロマトグラムを重ね書きし、拡大したものを図 4 に示します。DBDS と総硫黄量の定量結果を図 5 に示します。

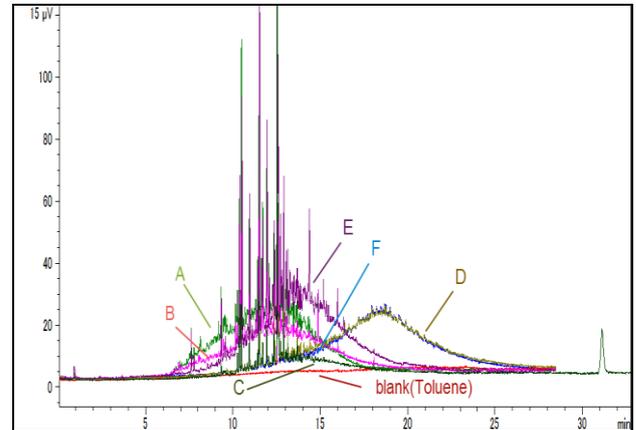


図4 絶縁油 6 種類の GC/SCD クロマトグラムの重ね書き

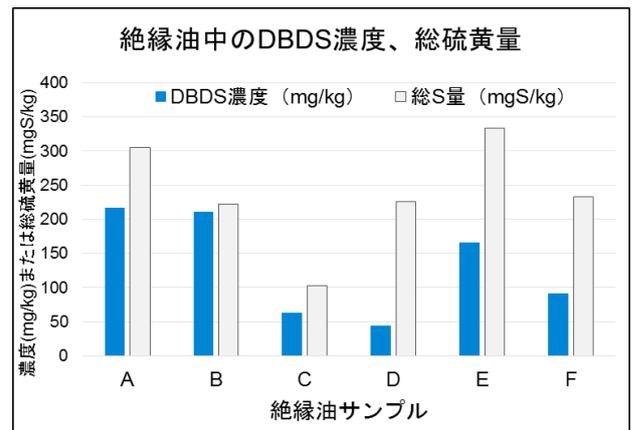


図5 絶縁油 6 種の DBDS 定量値および総硫黄量

4. まとめ

絶縁油中に含まれる DBDS の定量分析を化学発光硫黄検出器付きガスクロマトグラフ (GC/SCD) にて行いました。IEC で規定された濃度範囲を十分に満たす範囲で優れた直線性が得られ、硫黄化合物に対する高い選択性から絶縁油によるマトリクスである炭化水素の影響を受けることなく検出および定量が可能であることが確認できました。

【GC-MS-201603SE-001】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies